

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年10月25日 (25.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/79593 A1

- (51) 国際特許分類: C30B 29/06, Makoto) [JP/JP]. 木村雅規 (KIMURA, Masanori) [JP/JP]; 〒379-0196 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社 半導体磯部研究所内 Gunma (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03101
- (22) 国際出願日: 2001年4月10日 (10.04.2001) (74) 代理人: 好宮幹夫(YOSHIMIYA, Mikio); 〒111-0041 東京都台東区元浅草2丁目6番4号 上野三生ビル4F Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): JP, KR, SG, US.
- (30) 優先権データ: 特願2000-113297 2000年4月14日 (14.04.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号 Tokyo (JP). 添付公開書類: 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 飯田 誠 (IIDA,

(54) Title: SILICON WAFER, SILICON EPITAXIAL WAFER, ANNEAL WAFER AND METHOD FOR PRODUCING THEM

(54) 発明の名称: シリコンウエーハ、シリコンエピタキシャルウエーハ、アニールウエーハならびにこれらの製造方法

(57) Abstract: A method for producing a silicon single crystal in which a silicon single crystal being grown by the Czochralski method is doped with carbon and nitrogen method and the crystal is pulled up under control such that an N region occupies the entire surface of the crystal, and a silicon wafer having an N region doped with carbon and nitrogen over the entire surface. A technology for growing a silicon single crystal having a high IG capability at a high rate and having little glow-in defects is thereby developed and a silicon wafer having a high IG capability in the N region over the entire surface of the crystal, or an epitaxial wafer or anneal wafer having excellent crystallinity and IG capability is provided.

(57) 要約:

本発明は、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する際に、炭素および窒素をドーブし、結晶全面がN領域となるように制御しながら結晶を引上げるシリコン単結晶の製造方法、および炭素と窒素がドーブされた全面N領域からなるシリコンウエーハである。これによりグロウンイン欠陥が少ないとともに、IG能力の高いシリコン単結晶を、高速で成長させることを可能とするシリコン単結晶育成技術を開発し、結晶全面N領域でIG能力の高いシリコンウエーハ、あるいは優れた結晶性とIG能力を有するエピタキシャルウエーハ、アニールウエーハが提供される。

WO 01/79593 A1

明 細 書

シリコンウエーハ、シリコンエピタキシャルウエーハ、
アニールウエーハならびにこれらの製造方法

5

技術分野

本発明は、CZシリコン単結晶に対してドーブした炭素および窒素の
影響を有効に利用した高品質のシリコンウエーハ、エピタキシャルウエ
10 ーハおよびアニールウエーハならびにそれらの製造方法に関する。

背景技術

デバイスプロセスの高集積化・微細化に伴い、ベースとなるシリコン
ウエーハのグローンイン (G r o w n - i n) 欠陥の低減が強く要求さ
15 れている。そこで、チョクラルスキー (C z o c h r a l s k i ; C Z)
法により製造されたCZシリコン単結晶の成長条件を改良して開発され
た、全面N (ニュートラル) - 領域ウエーハや、通常のシリコンウエー
ハ上に新たにシリコンを成長させたシリコンエピタキシャルウエーハ (以
下、エピタキシャルウエーハ或いはエピウエーハと言うことがある)、そ
20 して、水素やアルゴン雰囲気中で高温熱処理を施したアニールウエーハ
等、グローンイン欠陥の少ない数種類のウエーハが開発されている。

ここで、全面N-領域ウエーハの製造方法について説明しておく。

先ず、シリコン単結晶に取り込まれるベイカンシイ (V a c a n c y、
以下Vと略記することがある) と呼ばれる空孔型の点欠陥と、インター
25 スティシアル-シリコン (I n t e r s t i t i a l - S i、以下Iと
略記することがある) と呼ばれる格子間型シリコン点欠陥のそれぞれの
取り込まれる濃度を決定する因子について、一般的に知られていること
を説明する。

シリコン単結晶において、V-領域とは、V a c a n c y、つまりシ

リコン原子の不足から発生する凹部、穴のようなものが多い領域であり、I-領域とは、シリコン原子が余分に存在することにより発生する転位や余分なシリコン原子の塊が多い領域のことであり、そしてV-領域とI-領域の間には、原子の不足や余分が無い（少ない）ニュートラル領域（Neutral領域、以下N-領域と略記することがある）が存在していることになる。そして、前記グローニン欠陥（FPD、LSTD、COP等）というのは、あくまでもVやIが過飽和な状態の時に発生するものであり、多少の原子の偏りがあっても、飽和以下であれば、欠陥としては存在しないことが判ってきた。

- 5 域（Neutral領域、以下N-領域と略記することがある）が存在していることになる。そして、前記グローニン欠陥（FPD、LSTD、COP等）というのは、あくまでもVやIが過飽和な状態の時に発生するものであり、多少の原子の偏りがあっても、飽和以下であれば、欠陥としては存在しないことが判ってきた。
- 10 この两点欠陥の濃度は、CZ法における結晶の引上げ速度（成長速度）Vと結晶中の固液界面近傍の温度勾配Gとの関係から決まることが知られている。また、V-領域とI-領域との間のN-領域には、OSF（酸化誘起積層欠陥、Oxidation Induced Stacking Fault）と呼ばれるリング状に発生する欠陥の存在が確認されている。
- 15

- これら結晶成長起因の欠陥を分類すると、例えば成長速度が0.6 mm/mm前後以上と比較的高速の場合には、空孔タイプの点欠陥が集合したボイド起因とされているFPD、LSTD、COP等のグローニン欠陥が結晶径方向全域に高密度に存在し、これら欠陥が存在する領域はV-リッチ領域と呼ばれている。また、成長速度が0.6 mm/mm以下の場合には、成長速度の低下に伴い、上記したOSFリングが結晶の周辺から発生し、このリングの外側に格子間シリコンタイプの点欠陥が集合した転位ループ起因と考えられているL/D（Large Dislocation：格子間転位ループの略号、LSEPD、LFPD等）の欠陥が低密度に存在し、これら欠陥が存在する領域はI-リッチ領域と呼ばれている。さらに、成長速度を0.4 mm/mm前後以下に低速にすると、OSFリングがウェーハの中心に凝集して消滅し、全面がI-リッチ領域となる。
- 20
- 25

また、最近V-リッチ領域とI-リッチ領域の中間でOSFリングの

外側に、ボイド起因のFPD、LSTD、COPも、転位ループ起因のLSEPD、LFPDも、さらにはOSFも存在しないN-領域の存在が発見されている。この領域はOSFリングの外側にあり、そして、酸素析出熱処理を施し、X-ray観察等で析出のコントラストを確認した
5 場合に、酸素析出がほとんどなく、かつ、LSEPD、LFPDが形成されるほどリッチではないI-リッチ領域側である。さらに、OSFリングの内側にも、ボイド起因の欠陥も、転位ループ起因の欠陥も存在せず、OSFも存在しないN-領域の存在が確認されている。

これらのN-領域は、通常の方法では、成長速度を下げた時に成長軸
10 方向に対して斜めにしか存在しないため、ウェーハ面内では一部分にしか存在しなかった。

このN-領域について、ボロニコフ理論 (V. V. Voronkov ;
Journal of Crystal Growth, 59 (1982) 625~643) では、引上げ速度Vと結晶固液界面軸方向温度勾
15 配Gの比である V/G というパラメータが点欠陥のトータルな濃度を決定すると唱えている。このことから考えると、面内で引上げ速度は一定のはずであるから、面内でGが分布を持つために、例えば、ある引上げ速度では中心がV-リッチ領域でN-領域を挟んで周辺でI-リッチ領域となるような結晶しか得られなかった。

そこで最近、面内のGの分布を改良して、この斜めでしか存在しな
20 かったN-領域を、例えば、引上げ速度Vを徐々に下げながら引上げた時に、ある引上げ速度でN-領域が横全面に広がった結晶が製造できるようになった。また、この全面N-領域の結晶を長さ方向へ拡大するには、このN-領域が横に広がった時の引上げ速度を維持して引上げればある
25 程度達成できる。また、結晶が成長するに従ってGが変化することを考慮し、それを補正して、あくまでも V/G が一定になるように、引上げ速度を調節すれば、それなりに成長方向にも、全面N-領域となる結晶が拡大できるようになった。

また、最近ではデバイスプロセス中における不純物の影響を取り除く

ため、ゲッタリング能力の強いウエーハも要求されている。これに対し
ては、熱処理を追加したり、窒素の酸素析出促進効果を利用するためC
Z法によりシリコン単結晶引上げ中に窒素をドーピングしながらN-領域で
引上げた窒素ドーピングN-領域ウエーハや、窒素ドーピングしたウエーハ上に
5 エピタキシャル成長を行った窒素ドーピングエピタキシャルウエーハ、ある
いは窒素ドーピングしたウエーハにアニールを行った窒素ドーピングアニールウ
エーハを作製することにより、バルク中のBMD (Bulk Micro
Defect: 酸素析出物による内部微小欠陥) 密度を増加させ、
IG (Internal Gettering) 効果を持たせたウエー
10 ハ等が開発されている。

近年、デバイスを作製するメーカーのゲッタリング能力に対する要求
は非常に強く、使用されるウエーハの付加価値としてのゲッタリング能
力は欠かせないものとなってきている。しかしながら、従来のN-領域
ウエーハ、エピウエーハおよびアニールウエーハでは、デバイスプロセ
15 ス中の酸素析出によるBMD密度は十分とはいえない。

そこで、窒素の酸素析出促進効果を利用した窒素をドーピングしたウエー
ハが開発された。窒素をドーピングすることにより、N-領域が得られる引
上速度の範囲を拡大できるので安定した結晶成長が望めるが、N-領域
ウエーハを作製するためにはその引上げ速度を0.5 mm/min程度
20 に低下させなければならないことになり、生産性の低下、コス
トアップを招いていた。

また、ドーピングする窒素濃度を高くするとOSF領域が拡大されたり、
その領域内に転位クラスター等の2次欠陥（以下、LEP (Large
Etch Pit) と呼ぶことがある）が発生する場合があります、これ
25 がエピタキシャル層の欠陥の元となるため、あまり高い窒素濃度を採用
できないのが現状である。そのため、窒素ドーピングウエーハによって得ら
れるBMD密度は窒素ノンドーピングウエーハに比べれば多いものの、程々
の密度に抑えられている。ここで、本発明でいう2次欠陥とは、高濃度
の窒素ドーピングに起因して拡大されるOSF領域に発生する欠陥であって、

その代表的なものとして転位クラスター（LEP）や転位ループが挙げられる。

さらに、窒素は高温で安定な酸素析出核を作ることが知られている（1999年春季第46回応用物理学関係連合講演会講演予稿集No. 1、p. 461、29a-ZB-5、相原他）が、低温からの析出核形成には少しも関与しておらず、低温熱処理による酸素析出核形成の促進は期待できない等の問題点があった。

発明の開示

10 本発明は、かかる問題点を解決するためになされたもので、グローンイン欠陥が少ないとともに、IG能力の高いシリコン単結晶を、高速で成長させることを可能とするシリコン単結晶育成技術を開発し、結晶全面N-領域でIG能力の高いシリコンウエーハ、あるいは優れた結晶性とIG能力を有するエピタキシャルウエーハ、アニールウエーハを提供
15 することを主たる目的とする。

上記課題を解決するための本発明は、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する際に、炭素をドーブし、V/G（V：結晶引上げ速度、G：結晶固液界面における結晶軸方向温度勾配）を結晶全面がN-領域となるように制御しながら結晶を引上げることを特徴とするシリ
20 コン単結晶の製造方法である。

このように炭素をドーブすることによりN-領域の単結晶を、炭素ノンドープの場合よりも高速で引上げることができ、グローンイン欠陥のないシリコン単結晶の生産性の向上とコストダウンを図ることができる。

この場合、CZシリコン単結晶育成時に、炭素とともに窒素をドーブ
25 することができる。

このように炭素とともに窒素をドーブすれば、N-領域となる引上げ速度が上昇するとともに、N-領域を拡大させることができるので、結晶全面がN-領域のシリコン単結晶の生産性と歩留りを同時に向上させることができる。

そしてこの場合、ドーピングする炭素濃度を 0.1 ppm 以上とし、 V/G を $0.183 \sim 0.177 \text{ mm}^2 / \text{K} \cdot \text{min}$ の範囲内で制御しながら引上げることが好ましい。

5 このようにすれば、より一層安定的に高速で結晶全面 N -領域のシリコン単結晶を確実に製造することができる。

そして、本発明に係るシリコンウエーハの製造方法は、上記のような方法で製造されたシリコン単結晶をウエーハに加工した後、 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で熱処理を施すことを特徴としている。

10 このように炭素、炭素および窒素をドーピングした単結晶をウエーハに加工し、 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理を施せば、ウエーハに炭素がドーピングされているので、バルク部では低温における酸素析出核の形成が促進され、表面は全面 N -領域であるウエーハであって、ウエーハ面内で高レベルで IG 能力を有するウエーハを製造することができる。

15 また本発明のシリコンウエーハは、炭素を 0.1 ppm 以上含有し、全面 N -領域からなるものである。

このように、炭素を 0.1 ppm 以上含有することによって、低温で安定な酸素析出核が増加し、全面が N -領域であるとともに、十分な IG 能力を有するシリコンウエーハとなる。

20 この場合、本発明のシリコンウエーハは、窒素を 1×10^{13} 個 $/\text{cm}^3$ 以上含有することが好ましい。

このように、窒素も炭素も含有することによって、適度の酸素濃度であれば、高温熱処理でも低温熱処理でも十分に高密度の BMD を有し、 IG 能力の極めて高いシリコンウエーハとなる。

25 そして本発明に係るエピタキシャルウエーハの製造方法は、 CZ シリコン単結晶育成時に炭素および窒素をドーピングして引上げられた CZ シリコン単結晶から作製されたシリコンウエーハ表面にエピタキシャル層を形成するシリコンエピタキシャルウエーハの製造方法において、 CZ シリコン単結晶の炭素濃度、窒素濃度、酸素濃度がそれぞれ $0.1 \sim 1 \text{ ppm}$ 、 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ 個 $/\text{cm}^3$ 、 $15 \sim 25 \text{ ppm}$ 、ま

たは、それぞれ $1 \sim 3 \text{ ppm a}$ 、 $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{15} \text{ 個/cm}^3$ 、 $10 \sim 15 \text{ ppm a}$ となるように C Z シリコン単結晶を引上げることを特徴としている。

- 5 このように、エピウエーハの基板となるシリコンウエーハを得るのに、
上記規定内の炭素、窒素、酸素濃度になるように炭素、窒素および酸素
をドーブして単結晶を引上げれば、これを加工して十分な I G 能力を有
し、2 次欠陥のないシリコンウエーハ上にエピタキシャル層を形成する
ことができ、高品質なエピウエーハを容易に得ることができる。

- 10 さらに本発明に係るエピウエーハは、C Z シリコン単結晶育成時に炭
素および窒素をドーブして引上げられた C Z シリコン単結晶から作製さ
れたシリコンウエーハ表面に、エピタキシャル層を形成したシリコンエ
ピタキシャルウエーハであって、シリコンウエーハ中の炭素濃度、窒素
濃度、酸素濃度がそれぞれ $0.1 \sim 1 \text{ ppm a}$ 、 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$
15 個/cm^3 、 $15 \sim 25 \text{ ppm a}$ 、または、それぞれ $1 \sim 3 \text{ ppm a}$ 、
 $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{15} \text{ 個/cm}^3$ 、 $10 \sim 15 \text{ ppm a}$ であることを
特徴としている。

- 上記規定値内に炭素濃度、窒素濃度、酸素濃度を制御したシリコンウ
エーハを基板として、エピ層を形成したエピウエーハは、基板に 2 次欠
陥もないのでこの上に形成されるエピ層の結晶性に優れ、高い I G 能力
20 を有する極めて高品質のエピタキシャルウエーハである。

- 加えて本発明に係るアニールウエーハの製造方法は、C Z シリコン単
結晶育成時に炭素および窒素をドーブして引上げられた C Z シリコン単
結晶から作製された C Z シリコンウエーハに熱処理を行うことにより、
該 C Z シリコンウエーハの表層部に無欠陥層を形成し、バルク部に $1 \times$
25 10^9 個/cm^3 以上の酸素析出物を有するアニールウエーハを製造す
るに際し、C Z シリコン単結晶の炭素濃度、窒素濃度、酸素濃度がそれ
ぞれ、 $0.1 \sim 1 \text{ ppm a}$ 、 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{ 個/cm}^3$ 、 15
 $\sim 25 \text{ ppm a}$ 、または、それぞれ $1 \sim 3 \text{ ppm a}$ 、 $1 \times 10^{14} \sim 5 \times$
 10^{15} 個/cm^3 、 $10 \sim 15 \text{ ppm a}$ となるように C Z シリコン単結

晶を引上げることを特徴とするものである。

このように、アニールウエーハの元になるシリコンウエーハを得るのに、上記規定内の炭素、窒素、酸素濃度になるように炭素および窒素をドーピングしてCZ法により単結晶を引上げれば、十分なBMD密度を有し、
5 2次欠陥の発生のないアニールウエーハを容易に得ることができる。

そして本発明に係るアニールウエーハは、炭素濃度、窒素濃度、酸素濃度がそれぞれ、 $0.1 \sim 1 \text{ ppm}$ 、 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{ 個/cm}^3$ 、 $15 \sim 25 \text{ ppm}$ 、または、それぞれ $1 \sim 3 \text{ ppm}$ 、 $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{15} \text{ 個/cm}^3$ 、 $10 \sim 15 \text{ ppm}$ であるCZシリコンウエーハに熱処理を施したアニールウエーハであって、バルク部のBMD密度が $1 \times 10^9 \text{ 個/cm}^3$ 以上であることを特徴としている。
10

このように、上記規定値内に炭素濃度、窒素濃度、酸素濃度を制御したシリコンウエーハに熱処理を施して作製したアニールウエーハは、十分に高密度のBMDを有し高いIG能力を有するとともに、ウエーハ表面に欠陥が少なく、2次欠陥もない結晶性に優れた、高品質のアニールウエーハである。
15

以上のように本発明によれば、面内全面N-領域で2次欠陥の発生がないとともに、高いIG能力を有する単結晶を高速で引上げることができる。従って、このようなCZシリコン単結晶の生産性と歩留りの向上を図ることができるとともに、生産コストを大幅に低減することができる。
20 また、結晶位置やデバイスプロセスに依存せずに安定した酸素析出が得られるので、酸素析出物密度のパラツキが少なく安定したゲッタリング能力を有するCZシリコンウエーハを得ることができる。さらに、本発明のように炭素、窒素、酸素濃度が適切な範囲のCZシリコンウエーハ
25 を作製することにより、その表面に高温のエピタキシャル成長を行っても酸素析出が消滅することではなく、結晶性に優れ、IG能力の高いエピタキシャルウエーハを製造することができる。同様にそのようなCZシリコンウエーハに熱処理を施せば、表層部に無欠陥層を形成し、バルク部に十分に高密度のBMDを有するアニールウエーハを作製することが

でき、高集積デバイス用として極めて有用である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について、さらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明者等は、バルク部の酸素析出を促進させるために窒素をドーピングするだけでなく、炭素をドーピングすることを発想し、これについて調査、検討した。

10 (N-領域ウエーハについて)

先ず、N-領域ウエーハへの炭素ドーピングの影響を調査した。

直径8インチのCZシリコン単結晶を育成する際に、炭素が0.1 ppm程度結晶に入るようにドーピングし、CZシリコン単結晶引上げ装置を全面N-領域ウエーハの育成可能なHZ (Hot Zone: 炉内構造) にして、引上速度を0.8~0.5 mm/minに徐々に変化させて引上げを行った(窒素ドーピングなし)。

その結果、炭素ノンドーピングの際には引上速度が0.54 mm/minにてOSFリングが消滅し、0.52 mm/minで転位ループ起因の欠陥が発生したのに対して、炭素をドーピングした場合は0.65 mm/minにてOSFリングが消滅し、0.63 mm/minにて転位ループ起因の欠陥が発生した。つまり、炭素をドーピングすることによりN-領域がより高速で得られると言うことを発見した。このときの、V/Gの範囲は0.183~0.177 mm²/K·minであった。これは炭素ドーピングによって全面N-領域ウエーハの生産性が向上することを意味する。ただし、炭素濃度が3 ppmを超えると、デバイス特性への悪影響が懸念されるので、3 ppm以下にするのが好ましい。

通常N-領域には2種類あって、空孔型欠陥が優勢なV-リッチ領域側に位置するN(V)領域と、格子間シリコンが優勢な転位ループ起因の欠陥が存在する領域であるI-リッチ領域側に位置するN(I)領域

が混在しており、この2つの領域は酸素析出量が異なることが知られている（特願平11-322242号参照）。すなわち、ウエーハの面内位置や結晶からの切り出し位置によってIG能力も異なり、問題となっていた。

- 5 このことは、窒素ドーピング結晶においても同様であった。しかし、炭素をドーピングした場合は、低温（600～1000℃）における酸素析出核の形成を促進することが別の実験から確認されたため（特願2000-048461号参照）、炭素をドーピングしたウエーハにこのような低温の熱処理を施すことにより、N（V）領域とN（I）領域との両領域の析出
10 の差を殆どなくすることができた。これは、炭素ドーピングによる全面N-領域ウエーハは、ウエーハ面内の全面が高いレベルでIG能力が安定していることを示している。

- 次に、炭素に加えて窒素もドーピングし上記と同様な実験を行った。その結果、N-領域となる引上速度は上昇するとともに拡大した。窒素はも
15 ともとN-領域の拡大効果はあったが、N-領域となる引上げ速度は上昇しなかったもので、この2つのドーピング剤により、全面N-領域ウエーハは生産性と歩留りを同時に向上させたことを示す。また、酸素析出に対する効果も顕著に得られ、窒素により高温で安定な酸素析出核が増加し、又炭素により低温で安定な析出核も増加した。このことは、様々な温度
20 帯で酸素析出の促進効果が強いことを示す。従って、デバイス工程における熱処理がどのようなものであっても、高いIG能力を発揮できることになる。尚、窒素の効果を確実に得るためには 1×10^{10} 個/cm³以上の濃度が必要であり、単結晶化の妨げにならないようにするには、 5×10^{15} 個/cm³以下とすることが好ましい。

- 25 これらの実験事実を考慮した上で、上記の実験と同じH₂を使用して、今度は結晶の長い範囲で同様な結晶を得るために、まず炭素を0.1ppma、窒素を 3×10^{18} 個/cm³となるようにドーピングし、引上速度を0.65～0.62mm/minの範囲で引上げを行った。その結果、結晶の上部（種結晶側）から直胴20cmの位置より下側がN-領域と

なった。この結晶から切り出したウエーハに 600°C で1時間の熱処理を施して酸素析出核の形成を促進させた後、 $800^{\circ}\text{C}/4\text{Hr} + 1000^{\circ}\text{C}/16\text{Hr}$ の熱処理を施して酸素析出物を成長させてOPP (Optical Precipitate Profiler) 法により観察したところ、ウエーハ全面において 1×10^9 個/ cm^2 以上の密度でBMDがバルク中に存在していた。

(エピタキシャルウエーハについて)

次に、エピタキシャル成長用のシリコンウエーハについて、炭素と窒素をドーブした場合のBMD密度に対する影響を調査し、実験した。

窒素濃度は 1×10^{14} 個/ cm^3 を越えるとOSF領域の拡大が大きく、またLEPも発生し易いため、まずは窒素濃度 5×10^{13} 個/ cm^3 となるようにドーブし、炭素を 0.1ppma となるようにドーブして、結晶を引上げた。そして、その結晶からウエーハを作製し、 $800^{\circ}\text{C}/4\text{Hr} + 1000^{\circ}\text{C}/16\text{Hr}$ の熱処理を施して酸素析出物を顕在化した後にBMD密度をOPP法により評価した。

その結果、ウエーハ中の初期格子間酸素濃度の依存性が強く、 15ppma (日本電子工業振興協会 (JEIDA) 規格) 以上でないとBMD密度は 10^9 台の数で発生しないことがわかった。ただし、この窒素濃度 (5×10^{13} 個/ cm^3) は、窒素ドーブによる2次欠陥は殆ど発生することなく、しかも高温 (1000°C 以上) で安定な酸素析出核が形成されるので、高温のエピタキシャル成長が行なわれても酸素析出核が消滅することがない。従って、このように窒素濃度が 5×10^{13} 個/ cm^3 であり、炭素濃度が低濃度 (0.1ppma) であっても、初期格子間酸素濃度が 15ppma 以上であれば、十分なBMD密度と2次欠陥の発生のないエピタキシャル成長用のシリコンウエーハが得られることになる。酸素濃度が 15ppma 以上であれば、窒素濃度は 1×10^{13} 以上あれば必要十分なBMD密度が得られるが、酸素濃度が 25ppma を超えると、析出過多となり、ウエーハ強度に影響を及ぼすので

25 p p m a 以下とすることが好ましい。なお、炭素による酸素析出効果を高めるために、エピタキシャル成長前に 600 ~ 1000 °C 程度の低温熱処理を加えることが好ましい。

- 続いて窒素高濃度 (1×10^{14} 個 / cm^3 以上) を使用するために、
- 5 初期格子間酸素濃度を下げたサンプルを作製した。このように、窒素濃度が高くても酸素濃度を 15 p p m a 未満に下げれば、2 次欠陥の発生を抑制することができるが、実際に酸素析出は起こりにくい結果 (BMD 密度 $< 1 \times 10^9$ 個 / cm^3) となった。

- そこで、炭素濃度を 1.0 p p m a まで引上げた。すると、酸素濃度
- 10 が 12 p p m a という低酸素においても、800 °C / 4 H r + 1000 °C / 16 H r 後の BMD 密度は、 10^9 台前半の数は存在した。つまり、この組み合わせ (窒素濃度 1×10^{14} 個 / cm^3 、炭素濃度 1.0 p p m a) の場合は、初期酸素濃度が低酸素であれば 2 次欠陥が発生せず、そして高い BMD 密度が得られることになる。ただし、炭素濃度が 3 p
- 15 p m a を超えると作製されるデバイス特性に悪影響を及ぼす恐れがあるので、炭素濃度は 3 p p m a 以下が好ましい。また、十分な BMD を得るための酸素濃度は、10 p p m a 以上が必要である。窒素濃度については引上げ結晶の単結晶化の妨げにならないようにするためには、 5×10^{15} 個 / cm^3 以下にすることが好ましい。この場合も、炭素による
- 20 酸素析出効果を高めるために、エピタキシャル成長前に 600 ~ 1000 °C 程度の低温熱処理を加えることが好ましい。

- これに対し、低炭素濃度 (0.1 p p m a) および高窒素濃度 1×10^{14} 個 / cm^3 の結晶では、十分な BMD 密度 (10^9 台) を得るためには初期酸素濃度を 15 p p m a 未満に下げられないため、結局 2 次
- 25 欠陥が発生する結果となった。

そして、高炭素濃度 (1.0 p p m a) および低窒素濃度 (5×10^{15} 個 / cm^3) の場合は、得られる BMD 密度に関しては、高炭素濃度の影響により初段熱処理温度の依存性が強くなり過ぎるので、初段の熱処理温度次第で BMD 密度のパラツキが大きくなってしまう。従って、

やはり窒素をある程度高くドーピングして高温で安定な酸素析出核を形成しておくことが望ましいということになる。

上記のように、ある程度以上の窒素（例えば 1×10^{14} 個/cm³）を加えることにより、炭素単独よりは初段熱処理温度依存性は弱まるため、初段の熱処理温度によるBMD密度のバラツキは少ない。しかし、あまり高温のプロセス熱処理を通過すると、炭素による析出促進効果が大幅に弱まってしまう。そこで、高いBMD密度を得るためのエピ工程の温度としては、低温（1000℃以下）であることが望ましいと言える。

- 10 同様にエピタキシャル工程の前又は後に低温熱処理を加えたほうが、酸素析出核の成長又は新たな析出核が形成されるため、その後のエピ成長やその他のデバイスプロセス中のBMD密度は高くなる。

- 15 そして、エピ前又は後に加えられる熱処理としては、このような低温熱処理に限らず、いわゆるIG熱処理（例えば、初段に1100℃以上の高温熱処理を含むもの）やRTA装置（Rapid Thermal Annealer；急速加熱・急速冷却装置）による高温短時間の熱処理を適用することもできる。これらの熱処理プロセスを行えば、ウエーハ表面に発生している2次欠陥の低減も可能なので、炭素、窒素および酸素の濃度を広い範囲で選択することが出来るようになるという効果が得られる。
- 20

（アニールウエーハについて）

最後に、炭素と窒素をドーピングした結晶のアニールウエーハへの影響を調査、実験した。

- 25 アニールウエーハの場合も、基本的には上記のエピタキシャル成長用のシリコンウエーハについての調査と同様に、低炭素＋低窒素＋高酸素、および高炭素＋高窒素＋低酸素の組み合わせが高BMD密度および2次欠陥の抑制には大変有効であった。また、ウエーハ表面に2次欠陥が発生してもアニールによりその2次欠陥を消滅させることも可能であるた

め、直接エピタキシャル成長を行う場合とは異なり、低炭素＋高窒素＋高酸素、および高炭素＋高窒素＋高酸素の組み合わせでも十分に高密度のBMDを有し、ウエーハ表面に欠陥が少ないアニールウエーハが得られることがわかった。さらに、このようなアニールウエーハであれば、
5 エピタキシャル層を形成してもエピ層に欠陥を発生させることもないし、十分なBMD密度も得られることがわかった。

なお、炭素の特性を生かすために、低温熱処理を加えたり、アニール中の昇温速度を $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下に抑えることにより、析出核を増加させることもでき、これらにより、 $800^{\circ}\text{C}/4\text{Hr} + 1000^{\circ}\text{C}/16$
10 Hr後の観察で 10^9 台後半から 10^{10} 台のBMD密度を確保することが出来た。

以上のように、炭素と窒素を両方ドーピングすることにより、炭素と窒素のそれぞれの欠点を打ち消すように働かせることが出来るので、炭素のみ、窒素のみよりも、様々なデバイスプロセスに対して、十分なBMD
15 密度を稼ぐことが出来る。

表1は、エピタキシャルウエーハとアニールウエーハに用いられる窒素および炭素がドーピングされたウエーハについての上記実験結果をまとめたものである。

表 1

炭素濃度	低 (0.1ppma)				高 (1.0ppma)			
窒素濃度	低 (5E13個/cm ³)		高 (1E14個/cm ³)		低 (5E13個/cm ³)		高 (1E14個/cm ³)	
酸素濃度	低 <15ppma	高 ≥15ppma	低 <15ppma	高 ≥15ppma	低 <15ppma	高 ≥15ppma	低 <15ppma	高 ≥15ppma
2次欠陥	発生せず	発生せず	発生せず	発生	発生せず	発生せず	発生せず	発生
BMD 密度	小 <1E9/cm ³	大 ≥1E9/cm ³	小 <1E9/cm ³	大 ≥1E9/cm ³	熱処理依 存性大	熱処理依 存性大	大 ≥1E9/cm ³	大 ≥1E9/cm ³
エピ成長 用	不適	適	不適	不適	低温熱処 理追加に より、適	低温熱処 理追加に より、適	適	不適
アニール 用	不適	適	不適	適 (アニールにより 2次欠陥 消滅可)	低温熱処 理追加に より、適	低温熱処 理追加に より、適	適	適 (アニールにより 2次欠陥 消滅可)

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

例えば、上記実施形態においては、直径8インチのシリコン単結晶を育成する場合につき例を挙げて説明したが、本発明はこれには限定されず、直径6インチ以下、直径10～16インチあるいはそれ以上のシリコン単結晶にも適用できる。

請 求 の 範 囲

1. チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する際に、炭素をドーブし、 V/G (V : 結晶引上げ速度、 G : 結晶固液界面における結晶軸方向温度勾配) を結晶全面がN-領域となるように制御しながら結晶を引上げることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

2. 前記CZシリコン単結晶育成時に、炭素とともに窒素をドーブすることを特徴とする請求項1に記載したシリコン単結晶の製造方法。

3. 前記ドーブする炭素濃度を 0.1 ppm 以上とし、 V/G を $0.183 \sim 0.177 \text{ mm}^2 / \text{K} \cdot \text{min}$ の範囲内で制御しながら引上げることを特徴とする請求項1または請求項2に記載したシリコン単結晶の製造方法。

4. 請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載された方法により製造されたシリコン単結晶をウエーハに加工した後、 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で熱処理を施すことを特徴とするシリコンウエーハの製造方法。

5. 炭素を 0.1 ppm 以上含有し、全面N-領域からなることを特徴とするシリコンウエーハ。

6. 窒素を $1 \times 10^{18} \text{ 個} / \text{cm}^3$ 以上含有することを特徴とする請求項5に記載したシリコンウエーハ。

7. CZシリコン単結晶育成時に炭素および窒素をドーブして引上げられたCZシリコン単結晶から作製されたシリコンウエーハ表面にエピタキシャル層を形成するシリコンエピタキシャルウエーハの製造方法

17.

において、前記CZシリコン単結晶の炭素濃度、窒素濃度、酸素濃度がそれぞれ0.1~1ppma、 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ 個/cm³、15~25ppma、または、それぞれ1~3ppma、 $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{15}$ 個/cm³、10~15ppmaとなるように前記CZシリコン単結晶を引上げることの特徴とするシリコンエピタキシャルウエーハの製造方法。

8. 請求項7に記載のシリコンエピタキシャルウエーハの製造方法であって、前記CZシリコン単結晶を2次欠陥が発生しないように引上げることを特徴とするシリコンエピタキシャルウエーハの製造方法。

9. CZシリコン単結晶育成時に炭素および窒素をドーブして引上げられたCZシリコン単結晶から作製されたシリコンウエーハ表面に、エピタキシャル層を形成したシリコンエピタキシャルウエーハであって、前記シリコンウエーハ中の炭素濃度、窒素濃度、酸素濃度がそれぞれ0.1~1ppma、 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ 個/cm³、15~25ppma、または、それぞれ1~3ppma、 $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{15}$ 個/cm³、10~15ppmaであることを特徴とするシリコンエピタキシャルウエーハ。

10. 請求項9に記載のシリコンエピタキシャルウエーハであって、前記窒素ドーブして引上げられたCZシリコン単結晶から作製されたシリコンウエーハ中に2次欠陥がないことを特徴とするシリコンエピタキシャルウエーハ。

11. CZシリコン単結晶育成時に炭素および窒素をドーブして引上げられたCZシリコン単結晶から作製されたCZシリコンウエーハに熱処理を行うことにより、該CZシリコンウエーハの表層部に無欠陥層を形成し、バルク部に 1×10^9 個/cm³以上の酸素析出物を有するア

ニールウエーハの製造方法において、前記CZシリコン単結晶の炭素濃度、窒素濃度、酸素濃度がそれぞれ、 $0.1 \sim 1 \text{ ppm a}$ 、 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{ 個/cm}^3$ 、 $15 \sim 25 \text{ ppm a}$ 、または、それぞれ $1 \sim 3 \text{ ppm a}$ 、 $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{15} \text{ 個/cm}^3$ 、 $10 \sim 15 \text{ ppm a}$ となるように前記CZシリコン単結晶を引上げることの特徴とするアニールウエーハの製造方法。

12. 請求項11に記載のアニールウエーハの製造方法であって、前記CZシリコン単結晶を2次欠陥が発生しないように引上げることの特徴とするアニールウエーハの製造方法。

13. 炭素濃度、窒素濃度、酸素濃度がそれぞれ、 $0.1 \sim 1 \text{ ppm a}$ 、 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{ 個/cm}^3$ 、 $15 \sim 25 \text{ ppm a}$ 、または、それぞれ $1 \sim 3 \text{ ppm a}$ 、 $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{15} \text{ 個/cm}^3$ 、 $10 \sim 15 \text{ ppm a}$ であるCZシリコンウエーハに熱処理を施したアニールウエーハであって、バルク部のBMD密度が $1 \times 10^9 \text{ 個/cm}^3$ 以上であることを特徴とするアニールウエーハ。

14. 請求項13に記載のアニールウエーハであって、ウエーハ中に2次欠陥がないことを特徴とするアニールウエーハ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C30B29/06, H01L21/20, 21/205, 21/322

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C30B29/06, H01L21/20, 21/205, 21/322

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, JICST FILE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 2000-344598, A (Nippon Steel Corporation), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims 1 to 7 (Family: none)	1-14
EX	JP, 2001-102385, A (Mitsubishi Materials Silicon Corporation), 13 April, 2001 (13.04.01), Claim 1; Par. Nos. [0018], [0024]; table 1; Figs. 1, 3 (Family: none)	1, 3-5
A	TAKEDA R. et al., "Dissolution behavior of COP in hydrogen annealed wafer I. Effect of COP size", 2000nen Shunki Dai 47kai, Ouyou Butsurigaku Kankei Rengou Kouenkai Kouen Yokoushuu, Separate Vol. 1, 28 March, 2000 (28.03.2000), page 432, 30p-YM-9	1, 3-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 June, 2001 (26.06.01)

Date of mailing of the international search report
03 July, 2001 (03.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B29/06,
H01L21/20, 21/205, 21/322

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B29/06,
H01L21/20, 21/205, 21/322

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAS ONLINE, JICST科学技術文献ファイル

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP, 2000-344598, A (新日本製鐵株式会社), 12. 12月. 2000 (12. 12. 00), 請求項1-7 (ファミリーなし)	1-14
EX	JP, 2001-102385, A (三菱マテリアルシリコン株式会社), 13. 4月. 2001 (13. 04. 01), 請求項1, 【0018】, 【0024】, 表1, 図1, 図3 (ファミリーなし)	1, 3-5
A	TAKEDA R. et al., "Dissolution behavior of COP in hydrogen annealed wafer I. Effect of COP size," 2000年春季第47回応用 物理学関係連合講演会講演予稿集第1分冊, 2000年3月28日, p. 432, 30p-YM-9	1, 3-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 06. 01

国際調査報告の発送日

03.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JJP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

五十橋 毅



4G 9440

電話番号 03-3581-1101 内線 3416